

INK JET RECORDING MEDIUM

Publication number: JP2002234246

Publication date: 2002-08-20

Inventor: SUZUKI SHINICHI; KAGA MAKOTO; OYA HIDENOBU;
ASATAKE ATSUSHI; KIDA SHUJI

Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND

Classification:

- International: **B41J2/01; B41M5/00; B41M5/50; B41M5/52; B41J2/01;**
B41M5/00; B41M5/50; (IPC1-7): B41M5/00; B41J2/01

- European:

Application number: JP20010032257 20010208

Priority number(s): JP20010032257 20010208

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002234246

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording medium capable of allowing improvements in glossiness and ink absorbability to be compatible and having excellent water resistance and scuff resistance. **SOLUTION:** The ink jet recording medium comprises an ink accepting layer containing inorganic fine particles and thermoplastic resin fine particles, so that a mass ratio of the inorganic fine particles to the thermoplastic resin fine particles is 1:2 to 5:1. A method for forming an image comprises the steps of ink jet recording, and then heating melt treating the thermoplastic resin fine particles. In this case, distributed states of the inorganic fine particles and the thermoplastic resin fine particles of the ink accepting layer are different before and after the heating melt treating.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-234246

(P2002-234246A)

(43)公開日 平成14年8月20日(2002.8.20)

(51)Int.Cl.
B 4 1 M 5/00
B 4 1 J 2/01

識別記号

F I
B 4 1 M 5/00
B 4 1 J 3/04

ヤード*(参考)
B 2 C 0 5 6
A 2 H 0 8 6
1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2001-32257(P2001-32257)

(22)出願日 平成13年2月8日(2001.2.8)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 鈴木 誠一

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72)発明者 加賀 誠

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72)発明者 大屋 秀信

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 インクジェット記録媒体

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、光沢性とインク吸収性の向上と両立を可能にし、かつ耐水性、耐擦過性に優れたインクジェット記録媒体を提供することにある。

【解決手段】 支持体上に、無機微粒子と熱可塑性樹脂微粒子とを含有し、該無機微粒子と該熱可塑性樹脂微粒子の質量比が、1:2~5:1であるインク受容層を有するインクジェット記録媒体において、インクジェット記録後、熱可塑性樹脂微粒子を加熱溶融処理する画像形成方法であり、加熱溶融処理前後の該インク受容層の該無機微粒子と該熱可塑性樹脂微粒子の分布状態が異なることを特徴とするインクジェット記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、無機微粒子と熱可塑性樹脂微粒子を含有し、該無機微粒子と該熱可塑性樹脂微粒子の質量比が、1：2～5：1であるインク受容層を有するインクジェット記録媒体において、インクジェット記録後、熱可塑性樹脂微粒子を加熱溶融処理する画像形成方法であり、加熱溶融処理前後の該インク受容層の無機微粒子と熱可塑性樹脂微粒子の分布状態が異なることを特徴とするインクジェット記録媒体。

【請求項2】 前記インク受容層が2層以上であり、かつ少なくとも1層のインク受容層が、無機微粒子と熱可塑性樹脂微粒子を含有していることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項3】 支持体から最も遠いインク受容層が、無機微粒子と熱可塑性樹脂微粒子を含有していることを特徴とする請求項2に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項4】 無機微粒子と熱可塑性樹脂粒子を含有するインク受容層が、インクジェット記録媒体の最表層であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項5】 顔料インクにより、インクジェット画像記録することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項6】 前記インク受容層における熱可塑性樹脂微粒子の含有量が、加熱溶融処理前に比べ、加熱溶融処理後の含有量がより表面層側のインク受容層で高いことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項7】 2層以上のインク受容層を有し、かつ支持体側により近いインク受容層が、無機微粒子を含有していることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項8】 前記無機微粒子が、シリカであることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項9】 前記熱可塑性樹脂粒子のガラス転移点温度(T_g)及び最低製膜温度(MFT)のいずれか一方が、40～150°Cであることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項10】 前記熱可塑性樹脂粒子の平均粒子径が、1μm未満であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載のインクジェット記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、支持体上に無機微粒子と熱可塑性樹脂微粒子を含有したインク受容層を有し、インクジェット記録後、加熱溶融処理して画像形成するインクジェット記録媒体に関し、詳しくは、インク吸収性、画像表面の光沢性、耐擦過性、耐水性に優れたインクジェット記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、デジタルカメラあるいはコンピュータの普及に伴い、それらの画像を紙面などに記録するためのハードコピー記録技術が急速に発達している。これらのハードコピーの究極の目標は、その画質をいかに銀塩写真に近づけるかにあり、特に、色再現性、色濃度、解像度、光沢性、耐光性等を銀塩写真に近づけることが開発の目標となっている。

【0003】この様なハードコピー記録方式としては、銀塗写真によって画像を表示したディスプレーを直接撮影するものの他にも、昇華型感熱転写方式、インクジェット方式、静電記録方式等、多種多様な記録方式が提案、実用化されている。これらの記録方法のうち、インクジェット方式によるプリンタは、フルカラー化が容易であることや印字速度が少ないと言う利点を有しているので、近年急速に普及している。

【0004】このインクジェット記録方式は、ノズルから被記録媒体に向けてインク液滴を高速で射出する方式であるため、インク中には多量の揮発成分が含有されることとなる。このため、インクジェットプリンタ用の記録媒体には、速やかにインクを吸収し、しかも優れた発色性を有することが要求される。また、近年の技術進歩により、染料インクによるインクジェットプリントの銀塗写真に迫る高画質化や装置の低価格化が、その普及をより一層加速させている。

【0005】インクジェットプリントで用いられる染料は、主に、溶媒に可溶であり、色素分子は分子状態もしくはクラスター状態で着色している。従って、各分子の環境が似通っているために、その吸収スペクトルはシャープであり、高純度で鮮明な発色を得ることができる。更に、これらの染料は、粒子性がなく、その結果として、散乱光や反射光が発生しないので、透明性高く、かつ色相も鮮明であるという利点を有している。

【0006】しかしながら、その一方では、光化学反応などにより染料の分子が破壊され易い特性を有しており、染料分子数の減少がそのまま着色濃度の低下に反映し、耐光性が悪いという欠点を有している。この様に、染料インクを用いたインクジェット記録画像では、高画質である反面、経時保存による画像品質低下が大きく、画像保存性の観点で、銀塗写真を凌駕する技術が未だ現れていないのが現状である。

【0007】最近では、顔料を溶媒中に分散させたタイプの顔料インクを用いるものが普及し始めている。この顔料インクを用いたインクジェット記録により得られる記録物は、耐色性、変色性が小さいという特徴を有しており、特に、耐久性に優れると言った点で、染料をインク成分として用いる場合に比較して、良好なハードコピーが得られるという利点を有している。

【0008】しかしながら、従来、顔料インクを用いるインクジェット記録方法は、記録インク中に用いられて

いる顔料粒子が、記録媒体上で凝集固化して存在しているので、どうしても光沢性のない画像になってしまい、銀塩写真のような高光沢性のある画像を得ることが難しい。

【0009】上記課題を解決する方法として、特公平2-31673号では、インク受容層の上を、実質的に熱可塑性樹脂で構成された熱可塑性微粒子を溶融被膜化することにより、耐水性、光沢性を付与する方法が開示されている。

【0010】しかしながら、現在市販されているインクジェットプリンターでは、印字速度の高速化、記録密度の増大、写真調画像による必要画像濃度の向上等が行われており、それに伴う記録メディアのインク吸収性の向上も求められていて、上記技術においては、この点に関しては不十分と言わざるを得ない。

【0011】また、特開2000-230152号では、インク受容層で用いる熱可塑性樹脂微粒子の粒径を1μm以上の粒径とし、インク吸収性の向上を図る提案がなされているが、この様な大粒径粒子では、溶融皮膜化が十分に行われず、光沢性の乏しい画像しか得ることができず、また、無機微粒子のようなインク吸収量や吸収速度を達成することも難しい。

【0012】更に、特開2000-280603号では、熱可塑性樹脂微粒子とその30質量%以下のコロイダルシリカとを含有させたインクジェット記録媒体が提案されているが、より高速な印字速度が要求されている今日の流れの中では、不十分と言わざるを得ない。

【0013】また、上記各記録媒体においては、熱可塑性樹脂微粒子の被膜化、膜の緻密化が不十分なため、擦過性や耐水性も要求される品質に対しても、十分とはい難かった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、インクジェット記録を行った場合の光沢性とインク吸収性の向上と両立を可能にするインクジェット記録媒体を提供することにあり、さらに耐水性、耐擦過性に優れたインクジェット記録媒体を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

【0016】1. 支持体上に、無機粒子と熱可塑性樹脂微粒子とを含有し、該無機微粒子と該熱可塑性樹脂微粒子の質量比が、1：2～5：1であるインク受容層を有するインクジェット記録媒体において、インクジェット記録後、熱可塑性樹脂微粒子を加熱溶融処理する画像形成方法であり、加熱溶融処理前後での該インク受容層の無機微粒子と熱可塑性樹脂微粒子の分布状態が異なることを特徴とするインクジェット記録媒体。

【0017】2. 前記インク受容層が2層以上であり、かつ少なくとも1層のインク受容層が、無機微粒子と熱

可塑性樹脂微粒子とを含有していることを特徴とする前記1項に記載のインクジェット記録媒体。

【0018】3. 支持体から最も遠いインク受容層が、無機微粒子と熱可塑性樹脂微粒子とを含有していることを特徴とする前記2項に記載のインクジェット記録媒体。

【0019】4. 無機微粒子と熱可塑性樹脂粒子とを含有するインク受容層が、インクジェット記録媒体の最表層であることを特徴とする前記1～3項のいずれか1項に記載のインクジェット記録媒体。

【0020】5. 顔料インクにより、インクジェット画像記録することを特徴とする前記1～4項のいずれか1項に記載のインクジェット記録媒体。

【0021】6. 前記インク受容層における熱可塑性樹脂微粒子の含有量が、加熱溶融処理前に比べ、加熱溶融処理後の含有量がより表面層側のインク受容層で高いことを特徴とする前記1～5項のいずれか1項に記載のインクジェット記録媒体。

【0022】7. 2層以上のインク受容層を有し、かつ支持体側により近いインク受容層が、無機微粒子を含有していることを特徴とする前記1～6項のいずれか1項に記載のインクジェット記録媒体。

【0023】8. 前記無機微粒子が、シリカであることを特徴とする前記1～7項のいずれか1項に記載のインクジェット記録媒体。

【0024】9. 前記熱可塑性樹脂粒子のガラス転移点温度(T_g)及び最低製膜温度(MFT)のいずれか一方が、40～150°Cであることを特徴とする前記1～8項のいずれか1項に記載のインクジェット記録媒体。

【0025】10. 前記熱可塑性樹脂粒子の平均粒子径が、1μm未満であることを特徴とする前記1～9項のいずれか1項に記載のインクジェット記録媒体。

【0026】以下、本発明の詳細について説明する。本発明者らは、上記課題に対し銳意検討を行った結果、十分な光沢性、インク吸収性、耐擦過性、耐水性を満足させるためには、支持体上に無機微粒子と熱可塑性樹脂微粒子を含有し、無機微粒子と熱可塑性樹脂微粒子の質量比が1：2～5：1であるインク受容層を有し、加熱溶融処理前後でインク受容層における無機微粒子と熱可塑性樹脂微粒子の分布状態が異なるインクジェット記録媒体に達成されることを見いたした。

【0027】本発明では、インク受容層が、無機微粒子と熱可塑性樹脂微粒子の質量比として、1：2を越える量の熱可塑性樹脂微粒子を含有していると、インク吸収性が低下し、画像を印字したあと、インク溢れ等が発生し、画像品質の低下を引き起こす。また、無機微粒子と熱可塑性樹脂微粒子の質量比として、5：1を越える量の無機微粒子を含有していると、光沢性が低下し、耐擦過性、耐水性も低下する。

【0028】また、本発明では、熱可塑性樹脂微粒子を

加热溶融した前後において、インク受容層での無機微粒子と熱可塑性樹脂微粒子の存在分布状態が異なることが特徴である。ここでいう分布状態が異なるとは、加热前に熱可塑性樹脂微粒子と無機微粒子が均一に存在していたものが、加热後に該インク受容層の厚み方向に片寄った分布状態に変化することである。さらに好ましくは、加热溶融して皮膜化した後、熱可塑性樹脂微粒子が加热溶融前に比べ、より表面層側に多く存在する状態に変化することである。これは、特に、最表層付近に加热溶融し皮膜化した熱可塑性樹脂の多く存在することにより、光沢性、擦過性、耐水性が向上するからである。この様な分布状態が変化する作用機構に関しては定かではないが、以下のようにして推定している。すなわち、インク受容層の熱可塑性樹脂微粒子が熱（多くの場合、圧力も同時に加わるケースが多い）が付与され、溶融し、低粘度な状態になり、このとき相対的に熱可塑性樹脂微粒子に比べ比重の大きい無機微粒子が、支持体側に移行する。その結果、熱溶融処理後に、熱可塑性樹脂微粒子が加热溶融前に比べ、より表面層側に多く存在する状態になると考察している。

【0029】こうした各添加物の分布状態の変化は、加热前後の記録媒体断面を、走査型電子顕微鏡（SEM）により観察することで、容易に判断することが可能である。

【0030】本発明のインクジェット記録媒体は、インク保持能を有するインク受容層が存在し、該インク受容層において空隙層が形成されていることが必要であり、該空隙層は、主に親水性バインダーと無機微粒子の凝集により形成されるものである。

【0031】従来より、皮膜中に空隙を形成する方法は種々知られており、例えは、2種以上のポリマーを含有する均一な塗布液を支持体上に塗布し、乾燥過程でこれらのポリマーを互いに分離させて空隙を形成する方法、固体微粒子および親水性または疎水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、乾燥後、インクジェット記録用紙を、水或いは適当な有機溶媒を含有する液に浸漬して、固体微粒子を溶解させて空隙を作製する方法、皮膜形成時に、発泡する性質を有する化合物を含有する塗布液を、塗布後の乾燥過程でこの化合物を発泡させて皮膜中に空隙を形成する方法、多孔質固体微粒子と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、多孔質微粒子中や微粒子間に空隙を形成する方法、親水性バインダーに対して、概ね等量以上の容積を有する固体微粒子及びまたは微粒子油滴と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布して、固体微粒子の間に空隙を形成する方法等が知られているが、本発明においては、空隙層に、平均粒径が100nm以下の各種無機固体微粒子（以下、無機微粒子という）を含有させることによって形成されることが好ましい。

【0032】本発明のインクジェット記録媒体のインク

受容層において、空隙の総量（空隙容量）は記録用紙1m²当たり20ml以上であることが好ましい。

【0033】空隙容量が20ml/m²未満の場合、印字時のインク量が1ml/m²以下であると、インク吸収性は良好であるものの、インク量が40ml/m²を越えるとインクが完全に吸収されず、画質を低下させたり、乾燥性が遅くなるなどの問題が生じやすい。

【0034】空隙容量の上限は特に制限されないが、空隙型のインク受容層の膜厚を、通常50μm以下にすることが、ひび割れ等の皮膜の物理特性を悪化させないために必要で、この点からすると、空隙容量を40ml/m²以上とすることは難しい。

【0035】インク保持能を有する空隙層において、固形分容量に対する空隙容量を空隙率という。本発明において、空隙率を50%以上にすることが、不必要に膜厚を熱くさせないで空隙を効率的に形成できるので好ましい。

【0036】本発明において、空隙容量はJ.T.A.P.P.1紙パラフ試験方法No.51-87紙又は板紙の液体吸収性試験方法（ブリストー法）で測定したとき、吸収時間2秒における液体転移量（ml/m²）で表される。なお、上記の測定方法では、測定に純水（イオン交換水）が使用されているが、測定面積の判別を容易にするために、2%未満の水溶性染料を含有させてもよい。

【0037】空隙容量の上限は、特に制限されないが、空隙層の膜厚を概ね50μm以下にすることが、ひび割れ等の皮膜の物理特性を悪化させないために好ましい。

【0038】本発明で使用される無機微粒子としては、例えは、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリין、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫酸亜鉛、硫酸アミニウム、ハイドロカルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成水晶シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、リトボン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。

【0039】無機微粒子の平均粒径は、粒子そのものあるいは空隙層の断面や表面に現れた粒子を電子顕微鏡で観察し、1,000個の任意の粒子の粒径を求めてその単純平均値（個数平均）として求められる。ここで個々の粒子の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定したときの直径を表したものである。

【0040】濃度の高い画像形成、鮮明な画像記録及び低成本での製造等の観点からすると、無機微粒子としてはシリカ及びアルミナまたはアルミナ水和物から選ばれた無機微粒子を用いることが好ましく、シリカがより好ましい。

【0041】シリカは、通常の湿式法で合成されたシリカ、コロイダルシリカ或いは気相法で合成されたシリカ

等が好ましく用いられるが、本発明において特に好ましく用いられる微粒子シリカとしては、コロイダルシリカまたは気相法で合成された微粒子シリカであり、中でも気相法により合成された微粒子シリカは高い空隙率が得られるだけでなく、塗料を固定化する目的で用いられるカチオン性ポリマーに添加したときに粗大凝集体が形成されにくいので好ましい。また、アルミナまたはアルミニナ水和物は、結晶性であっても非晶質であってもよく、また不定形粒子、球状粒子、針状粒子など任意の形状のものを使用することができる。

【0042】本発明で用いられる無機微粒子は、カチオン性ポリマーと混合する前の微粒子分散液が一次粒子まで分散された状態であるのが好ましい。

【0043】本発明の効果を得るために、支持体上の無機微粒子は、その粒径が100nm以下であることが好ましく、例えば、上記気相法微粒子シリカの場合、一次粒子の状態で分散された無機微粒子の一次粒子の平均粒径（塗設前の分散液状態での粒径）は、100nm以下のものが好ましく、より好ましくは4~50nm、最も好ましくは4~20nmである。

【0044】最も好ましく用いられる、一次粒子の平均粒径が4~20nmである気相法により合成されたシリカとしては、例えば、日本エクロジル社のエクロジルが市販されている。この気相法微粒子シリカは、水中に、例えば、三田村理研工業株式会社製のジェットストリームイングクターミキサーなどにより吸引分散することで、比較的容易に一次粒子まで分散することが出来る。

【0045】インク受容層に用いられる無機微粒子の添加量は、要求されるインク吸収容量、空隙層の空隙率、無機微粒子の種類、水溶性樹脂の種類に大きく依存するが、一般には記録用紙1m²当たり、通常5~30g、好ましくは10~25gである。

【0046】本発明で用いることのできる親水性バインダー（以下、水溶性樹脂ともいう）としては、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルビロドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリウレタン、デキストラン、デキストリン、カラーガーナン（α、β、γ等）、寒天、ブルラン、水溶性ポリビニルブチラール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。これらの親水性バインダーは、二種以上併用することも可能である。

【0047】本発明で好ましく用いられる親水性バインダーは、ポリビニルアルコールである。本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールには、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアノン性基を有するアノン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【0048】酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビ

ニアルコールは、平均重合度が1,000以上のものが好ましく用いられ、特に、平均重合度が1,500~5,000のものが好ましく用いられる。ケン化度は、7.0~10.0%のものが好ましく、8.0~9.9.5%のものが特に好ましい。

【0049】カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10483号に記載されているような、第一~三級アミノ基や第四級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、カチオン性基を有するエチレン性不飽和單量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0050】カチオン性基を有するエチレン性不飽和單量体としては、例えば、トリメチル-(2-アクリルアミド-2、2-ジメチルエチル)アンモニウムクロライド、トリメチル-(3-アクリルアミド-3、3-ジメチルプロピル)アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-(3-ジメチルアミノプロピル)タクマリアルアミド、ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチル-(2-メタクリルアミドプロピル)アンモニウムクロライド、N-(1,1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド等が挙げられる。

【0051】カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1~10モル%、好ましくは0.2~5モル%である。

【0052】アノン変性ポリビニルアルコールは例えば、特開平1-206088号に記載されているようなアノン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号および同63-3079799号に記載されているようなビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体及び特開平7-285265号に記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

【0053】また、ニオニン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号に記載されているようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号に記載されている疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。ポリビニルアルコールは、重合度や変性の種類違いなどの二種類以上を併用することもできる。

【0054】インク受容層に用いられる前記無機微粒子と上記親水性バインダーとの比率は、質量比で通常2:1~20:1であり、特に3:1~10:1であることが好ましい。また、上記水溶性樹脂は、インクジェット記録媒体1m²当たり、通常0.1~10g、好ましく

は0.2~5gの範囲で用いられる。

【0055】本発明のインクジェット記録媒体において、光沢性に優れ、高い空隙率を皮膜の脆弱性を劣化を伴わないで達成するためには、前記水溶性樹脂が硬膜剤により硬膜されていることが好ましい。

【0056】硬膜剤は、一般的には前記水溶性樹脂と反応し得る基を有する化合物あるいは水溶性樹脂が有する異なる基同士の反応を促進するような化合物であり、水溶性樹脂の種類に応じて適宜選択して用いられる。硬膜剤としては、例えば、エボキシ系硬膜剤（ジグリシルエチルエーテル、エナレンジリコールジグリシルエーテル、1,4-ブタジオールジグリシルエーテル、1,6-ジグリシルシクロヘキサン、N,N-ジグリシル-4-グリジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリジルエーテル、ジリセロールポリグリジルエーテル等）、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒド、グリオキザール等）、活性ハロゲン系硬膜剤（2,4-ジクロロ-4-ヒドロキシ-1,3,5-スルトリアシン等）、活性ビニル系化合物（1,3,5-トリスアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビスピニルスルホニルメチルエーテル等）、ほう酸およびその塩、ほう砂、アルミ明礬等が挙げられる。

【0057】特に、好ましい水溶性樹脂として、ポリビニルアルコールおよびまたはカチオン変性ポリビニルアルコールを使用する場合には、ほう酸およびその塩又はエボキシ系硬膜剤から選ばれる硬膜剤を使用するのが好ましい。最も好ましいのは、ほう酸およびその塩から選ばれる硬膜剤である。

【0058】本発明で、ほう酸またはその塩としては、ほう素原子を中心原子とする酸素酸およびその塩のことを示し、具体的には、オルトほう酸、二ほう酸、メタほう酸、四ほう酸、五ほう酸、八ほう酸およびそれらの塩が含まれる。

【0059】上記硬膜剤の使用量は、水溶性樹脂の種類、硬膜剤の種類、無機微粒子の種類や水溶性樹脂に対する比率等により変化するが、通常、水溶性樹脂1g当たり5~500mg、好ましくは10~300mgである。

【0060】上記硬膜剤は、本発明に係るインク受容層形成用の水溶性塗布液を塗布する際に、塗布液中に添加してもよく、あるいは予め硬膜剤を含有する塗布液を塗布してある支持体上に、本発明に係るインク受容層形成用の水溶性塗布液を塗布しても良い。また、本発明に係るインク受容層形成用の水溶性塗布液（硬膜剤非含有）を塗布、乾燥した後、硬膜剤溶液をオーバーコートするなどして供給することもできるが、好ましくは、製造効率の観点から、本発明に係るインク受容層形成用の水溶性塗布液に硬膜剤を添加して塗布する方法である。

【0061】本発明のインクジェット記録媒体には、得られる画像の耐水性を改良する目的で、カチオン性ポリ

マーを添加することもできる。用いられるカチオン性ポリマーは、特に限定なく使用可能であるが、特に好ましいものは、質量平均分子量が2,000~1,000,000のものであり、カチオン性ポリマーに具体例としては、好ましくは、第四級アンモニウム塩基を有するポリマーであり、特に好ましくは、第四級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重合体または他の共重合し得る二又は二以上のモノマーとの共重合体である。

【0062】本発明に係る熱可塑性樹脂粒子としては、例えば、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、これらの中重合体及びこれらの塩が挙げられる。熱可塑性樹脂粒子を選択するにあたり、インク受容性、加热及び加圧による定着後の画像の光沢性、画像堅牢性及び離型性を考慮すべきであり、請求項10に係る発明では、熱可塑性樹脂粒子径が1μm未満であることが特徴であり、好ましくは0.1μm以上1μm未満、より好ましくは0.05μm以上1μm未満である。

【0063】また、熱可塑性樹脂粒子の選択の基準としてはガラス転移点(T_g)または最低成膜温度(MFT)が挙げられる。 T_g またはMFTが塗布乾燥温度よりも低い場合は、例えば記録媒体製造時の塗布乾燥温度が既に T_g またはMFTより高く、インク溶媒が透過するための熱可塑性微粒子による空隙が消失してしまう。また、 T_g またはMFTが、支持体の熱による変形を起こす温度以上の場合は、顔料インクによるインクジェット記録後溶融成膜するために高温での定着操作が必要となり、装置上の負荷及び支持体の熱安定性等が問題となる。よって、請求項9に係る発明では、熱可塑性樹脂粒子の T_g 及びMFTのいずれか一方が、40~150°Cであることが特徴である。

【0064】本発明で用いることのできる支持体としては、従来からインクジェット記録媒体に用いられる支持体、例えば、普通紙、アート紙、コート紙及びキャストコート紙等の紙支持体、プラスティック支持体、両面をポリオレフィンで被覆した紙支持体、これらを貼り合わせた複合支持体等を用いることができる。

【0065】本発明のインクジェット記録媒体では、原紙支持体の両面をポリエチレンでラミネートした紙支持体を用いることが、記録画像が写真画質に近く、かつ低コストで高品質の画像が得られるため、特に好ましい。そのようなポリエチレンでラミネートした紙支持体について、以下に説明する。

【0066】紙支持体に用いられる原紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じて、木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプあるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしては、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、

LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短纖維分の多いLBKP、NBS、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。ただし、LBSP及び／またはLDPの比率は10質量%以上、70質量%以下が好ましい。

【0067】上記バルプには、不純物の少ない化学バルプ(硫酸塩バルプや亜硫酸塩バルプ)が好ましく用いられ、また、漂白処理を行って白色度を向上させたバルプも有用である。原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケタングリマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、螢光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、四级アンノニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

【0068】抄紙に使用するバルプの済水度は、CSFの規定で200~500m^lが好ましく、また、叩解後の纖維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分の質量%と42メッシュ残分の質量%との和が30~70%が好ましい。なお、4メッシュ残分の質量%は20質量%以下であることが好ましい。原紙の坪量は、3.0~25.0g/m²が好ましく、特に5.0~20.0g/m²が好ましい。原紙の厚さは4.0~25.0μmが好ましい。原紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダ一処理して高滑性を与えることができる。原紙密度は、0.7~1.2(g/JIS-P-8118)が一般的である。更に、原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で2.0~200gが好ましい。原紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては、前記原紙中に添加できるサイズ剤と同様のサイズ剤を使用できる。原紙のpHは、JIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5~9であることが好ましい。

【0069】原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(LDPE)および／または高密度のポリエチレン(HDPE)であるが、他のLLDPE(リニアローデンティポリエチレン)やポリプロピレン等も一部使用することができる。ポリエチレン被覆紙は光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融、押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理を行って、通常の写真印画紙で得られるようなマット面や鏡面を形成した物も本発明で使用できる。原紙表裏のポリエチレンの使用量は、インク受容層やバック層を設けた後で、低温および高温下でのカールを最適化するように選択されるが、通常、インク受容層間のポリエチレン層が2.0~4.0μm、バック層間が1.0~3.0μmの範囲である。

【0070】更に上記ポリエチレンで被覆した紙支持体は、以下の特性を有していることが好ましい。

【0071】1. 引っ張り強さ: JIS-P-8113

で規定される強度で縦方向が2.0~3.0N、横方向が1.0~2.0Nであることが好ましい

2. 引き裂き強度はJIS-P-8116による規定方法で縦方向が0.1~2.0N、横方向が2~20Nが好ましい

3. 圧縮弾性率≥9.8、1MPa

4. 不透明度: JIS-P-8138に規定された方法で測定したときに80%以上、特に85~98%が好ましい

5. 白さ: JIS-Z-8729で規定されるL*、a*、b*が、L*=8.0~9.5、a*=-3~+5、b*=-6~+2であることが好ましい

6. クラーク剛直度: 記録用紙の搬送方向のクラーク剛直度が5.0~300cm²/100である支持体が好ましい

7. 原紙中の水分: 中紙に対して4~100質量%が好ましい。

【0072】本発明のインクジェット記録媒体のインク受容層、下引き層など必要に応じて適宜設けられる各種の構成層を支持体上に塗布する方法は、公知の方法から適宜選択して行うことができ、各層を構成する塗布液を、順次支持体上に塗設、乾燥して得られる。なお、本発明のインクジェット記録媒体の塗布に際して、塗布性を向上させるために増粘剤を用いてもよい。

【0073】塗布方法としては、特に制限はないが、例えば、バーコーター、ロールコーティング、アブリケーター、スピナーラ等に、生産効率を高める観点から2つ以上の層を同時に塗布する場合には、エクストルージョンコーティング及びカーテンコーティングが特に有効である。

【0074】本発明に係る加热溶融処理は、熱可塑性樹脂層のT_gまたはMFT以上の温度で行えば良く、その加热手段は、特に制限はないが、例えば、熱風を当てる方法、加热したプレート、加热したローラーまたは加热したベルトに接触させる方法、赤外線ランプや電気ヒーターの輻射を当てる方法等を挙げることができる。これらの上記方法の中でも、加热した2本のローラー間を通して通させる方法、あるいは加热したローラーと加热したベルトの間を通す方法が、処理速度や得られる光沢性の観點から好ましい。

【0075】本発明のインクジェット記録媒体に用いるインクとしては、水系顔料インクが好ましい。顔料インクにおいて、顔料の分散安定性を向上するため界面活性剤を含有させることが好ましい。本発明のインクに好ましく使用される界面活性剤としては、例えば、ジアルキルスルホカク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアルエーテル類、アセチレンジグリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポ

リマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。特にアニオン性界面活性剤およびノニオン性界面活性剤を好ましく用いることができる。

【0076】本発明に使用できる顔料は、従来公知の有機及び無機顔料のいずれも使用できる。例えば、アザレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料や、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサンジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昇光蛍光顔料等の有機顔料、カーボンブラック等の無機顔料が挙げられる。

【0077】具体的な有機顔料を以下に例示する。マゼンタまたはレッド用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド5R、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0078】オレンジまたはイエロー用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138等が挙げられる。

【0079】グリーンまたはシアン用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0080】本発明において用いる顔料インクには、必要に応じて顔料分散剤を含有させてもよい。使用できる顔料分散剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、スルホカク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アル

キルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンボリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミンオキシド等の活性剤、あるいはスチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれた2種以上の单量体からなるブロック共重合体、ランダム共重合体およびこれらの塩をあげることができる。

【0081】顔料の分散方法としては、例えば、ボールミル、サンダミル、アトライター、ロールミル、アジテーター、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモナイザー、ボールミル、温式ジェットミル、ペイントシェーカー等各種を用いることができる。

【0082】本発明で用いることができる顔料分散体において、粗粒分を除去する目的で遠心分離装置を使用すること、フィルターを使用するが好ましい。

【0083】本発明で用いることのできるインクで使用する顔料分散体の平均粒径は、10 nm以上200 nm以下であることが好ましく、10 nm以上100 nm以下がより好ましく、10 nm以上50 nm以下がさらに好ましい。顔料分散体の平均粒径が200 nmを越えると、光沢タイプのインクジェット記録媒体に記録した画像では、光沢感の劣化が生じる。また、顔料分散体の平均粒径が10 nm未満になると、顔料分散体の安定性が悪くなりやすく、インクの保存安定性が劣化しやすくなり、好ましくない。

【0084】顔料分散体の粒径測定は、例えば、光散乱法、電気泳動法、レーザードップラ法等を用いた市販の粒径測定機器により求めることができる。あるいは、透過型電子顕微鏡による粒子像撮影を少なくとも100粒子以上に対して行い、この像をImage-Pro（メディアサイバネティクス社製）等の画像解析ソフトを用いて、統計的処理を行うことによっても求めることが可能である。

【0085】顔料インクに、インクジェット記録媒体の熱可塑性樹脂層よりもガラス転移点の低い熱可塑性樹脂粒子を含有させるのは、顔料インクが熱可塑性樹脂層上に着弾した後の加热工程において、より低い温度で溶融を開始するため、熱可塑性樹脂層に対して一種のコア剤として作用させることにより、色剤直下の熱可塑性樹脂層の溶融を促進させることを目的としている。

【0086】インクに添加する熱可塑性樹脂粒子は、媒質中に分散状態にあるポリマー粒子のことを指す。ポリマーの種類としては、例えば、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン、シリコン-アクリル共重合体およびアクリル変性フ

々素樹脂等が挙げられるが、特にアクリル酸エステル、ポリウレタンおよびシリコンーアクリル共重合体が好ましい。

【0087】インクの製造において用いられる乳化剤としては、低分子量の界面活性剤が一般的であるが、高分子量の界面活性剤（例えば、可溶化基がポリマーにグラフト結合しているタイプや可溶化基を持つ部分と不溶性の部分を連結させたブロックポリマーのタイプ等がある）を乳化剤として用いることができる。また、可溶化基をラテックスの中心ポリマーに直接結合させることにより乳化剤を用いずに分散されているラテックスも好ましい。上記のような乳化剤として、高分子量の界面活性剤を用いるラテックスおよび乳化剤を使用しないラテックスは、ソーフリーラテックスと呼ばれている。本発明に使用するラテックスとしては、乳化剤の種類、形態を問わないが、インクの保存安定性に優れるソーフリーラテックスを用いることがより好ましい。

【0088】また、最近、中心ポリマーが均一であるラテックス以外に、ポリマー粒子の中心部と外縁部で組成を異にした、いわゆるコア・シェルタイプのラテックスも存在するが、このタイプのラテックスも好ましく用いることができる一例である。

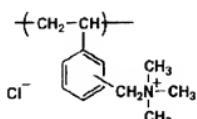
【0089】本発明におけるラテックスの平均粒径は、150 nm以下が好ましく、50 nm以下がより好ましい。

【0090】ラテックスの平均粒子径は、例えば、光散乱方式やレーザードップラー方式を用いた市販の測定装置を使用して簡単に計測することができる。

【0091】本発明におけるラテックスの固形分添加量は、インクの全質量に対して0.1質量%以上10質量%以下が好ましく、0.3質量%以上5質量%以下であることが特に好ましい。添加量0.1質量%未満では、耐水性に関して十分な効果を発揮することが難しく、また、10質量%を超えると長期間保存した際に、インク粘度の上昇や顔料分散粒径の増大が起こりやすいなどインク保存性の観点で問題が生じることが多い。

【0092】本発明で用いるインクには、電気伝導度調節剤を用いることもでき、例えば、塩化カリウム、塩化アンモニウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化ナトリウムなどの無機塩や、トリエタノールアミン等の水性アミン等が挙げられる。

p-1



Mn=2.4万

【0100】【シリカ塗布液の調製】次いで、上記調製

【0093】本発明において、インクジェット画像記録で用いることのできるインクジェットヘッドは、オーデマンド方式でもコンティニュアス方式でも構わない。また、吐出方式としては、電気-機械変換方式（例えば、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアードウォール型等）、電気-熱変換方式（例えば、サーマルインクジェット型、パブルジェット（登録商標）型等）、静電吸引方式（例えば、電界制御型、スリットジェット型等）及び放電方式（例えば、スパークジェット型等）などを具体的な例として挙げることができるが、いずれの吐出方式を用いても構わない。

【0094】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中に記載の%表示は、特に断りのない限り質量%を表す。

【0095】《インクジェット記録媒体の作製》以下に示す方法に従って、インクジェット記録媒体1～16を作製した。

【0096】（各添加液及び塗布液の調製）

【シリカ分散液-1の調製】1次粒子の平均粒径が約0.012 μmの気相法シリカ（株式会社トクヤマ製：QS-20）125 kgを、三田村理研工業株式会社製のジェットストリーム・インダクターミキサーTDSを用いて、硝酸でpHを2.5に調整した620 Lの純水中に室温で吸引分散した後、純水で全量を694 Lに仕上げシリカ分散液-1を調製した。

【0097】【シリカ分散液-2の調製】カチオンポリマー（P-1）を1.14 kg、エタノール2.2 L、n-ブロボノール1.5 Lを含有する水溶液（pH=2.3）18 Lに、上記シリカ分散液-1の6.9.4 Lを搅拌しながら添加し、次いで、ホウ酸260 gとホウ砂230 gを含む水溶液7.0 Lを添加し、消泡剤SN381（サンノプロ株式会社製）を1 g添加した。

【0098】この混合液を、三和工業株式会社製の高圧ホモナイザーで分散し、全量を純水で9.7 Lに仕上げて、シリカ分散液-2を調製した。

【0099】

【化1】

したシリカ分散液-2を用いて、下記のシリカ塗布液を

調製した。

【0101】上記シリカ分散液-2の600mlを40°Cで攪拌しながら、以下の添加剤を順次混合して、シリ

ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：PVA203）の

10%水溶液

6ml

ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：PVA235）の

7%水溶液

185ml

純水で全量を1000mlに仕上げた。

【0103】（シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-1の調製）上記シリカ塗布液600mlに、ノニオン性界面活性剤を乳化剤として用いて乳化重合したスチレン-アクリル系ラテックスポリマー（Tg 78°C、平均粒径0.45μm、固形分濃度50%）を熱可塑性樹脂粒子とし、6%硝酸水溶液でpH4.7に調整し、シリカと熱可塑性樹脂粒子の質量比が1:2となるようにし、40°Cで攪拌しながら添加、混合した。これを純水で全量を1000mlに仕上げて、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-1を調製した。

【0104】（シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-2の調製）上記シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-1において、シリカと熱可塑性樹脂粒子の質量比を2:1に変更した以外は同様にして、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-2を調製した。

【0105】（シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-3の調製）上記シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-2において、熱可塑性樹脂として、ノニオン性界面活性剤を乳化剤として用いて乳化重合したメチルメタクリレート（MMA）-アクリル系ラテックスポリマー（Tg 65°C、平均粒径0.25μm、固形分濃度50%）に変更した以外は同様にして、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-3を調製した。

【0106】（シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-4の調製）上記シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-2において、熱可塑性樹脂粒子であるスチレン-アクリル系ラテックスポリマーの平均粒径を1.2μmに変更した以外は同様にして、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-4を調製した。

【0107】（熱可塑性樹脂粒子単独塗布液の調製）ノニオン性界面活性剤を乳化剤として用いて乳化重合したスチレン-アクリル系ラテックスポリマー（Tg 78°C、平均粒径0.45μm、固形分濃度50%）を、6%硝酸水溶液でpH4.7に調整し、熱可塑性樹脂粒子単独塗布液を調製した。

【0108】（インクジェット記録媒体-1の作製）支持体として、坪量が170g/m²の原紙の両面をポリエチレンで被覆したポリエチレンコート紙（インク受容層側のポリエチレン層には、8質量%のアナーチ型酸化チタンを含有し、また、インク受容層面側に0.05g/m²のゼラチン下引き層を設け、その反対側には、Tgが約80°Cのラテックスポリマーを0.2g/m²

カ塗布液とした。

【0102】

含有するバック層を設けた。）のポリエチレンコート面側から上記調製したシリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-1を、潤湿膜厚が250μmになるように塗布し、約7°Cで一度冷却した後、20~65°Cの温風を吹き付けて乾燥し、本発明のインクジェット記録媒体-1を作製した。

【0109】（インクジェット記録媒体-2の作製）上記インクジェット記録媒体-1の作製において、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-1のシリカと熱可塑性樹脂粒子の質量比を1:1に変更した以外は同様にして、本発明のインクジェット記録媒体-2を作製した。

【0110】（インクジェット記録媒体-3の作製）前記インクジェット記録媒体-1の作製において、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-1に代えて、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-2を用いた以外は同様にして、本発明のインクジェット記録媒体-3を作製した。

【0111】（インクジェット記録媒体-4の作製）上記インクジェット記録媒体-3の作製において、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-2のシリカと熱可塑性樹脂粒子の質量比を3:1に変更した以外は同様にして、本発明のインクジェット記録媒体-4を作製した。

【0112】（インクジェット記録媒体-5の作製）前記インクジェット記録媒体-1の作製において、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-1に代えて、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-3を用いた以外は同様にして、本発明のインクジェット記録媒体-5を作製した。

【0113】（インクジェット記録媒体-6の作製）坪量170g/m²の前記支持体上に、ポリエチレンコート紙側からシリカ塗布液及びシリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-1を、潤湿膜厚がそれぞれ200μm、30μmとなるように順次塗布し、約7°Cで一度冷却した後、20~65°Cの温風を吹き付けて乾燥し、2層のインク受容層を有する本発明のインクインクジェット記録媒体-6を作製した。

【0114】（インクジェット記録媒体-7の作製）上記インクジェット記録媒体-6の作製において、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-1のシリカと熱可塑性樹脂粒子の質量比を1:1に変更した以外は同様にして、本発明のインクジェット記録媒体-7を作製した。

【0115】（インクジェット記録媒体-8の作製）前

記インクジェット記録媒体-6の作製において、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-1に代えて、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-2を用いた以外は同様にして、本発明のインクジェット記録媒体-8を作製した。

【0116】(インクジェット記録媒体-9の作製)上記インクジェット記録媒体-8の作製において、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-2のシリカと熱可塑性樹脂粒子の質量比を3:1に変更した以外は同様にして、本発明のインクジェット記録媒体-9を作製した。

【0117】(インクジェット記録媒体-10の作製)前記インクジェット記録媒体-6の作製において、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-1に代えて、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-3を用いた以外は同様にして、本発明のインクジェット記録媒体-10を作製した。

【0118】(インクジェット記録媒体-11の作製)前記インクジェット記録媒体-6の作製において、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-1に代えて、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-4を用いた以外は同様にして、本発明のインクジェット記録媒体-11を作製した。

【0119】(インクジェット記録媒体-12の作製)坪量17.0g/m²の前記支持体上に、ポリエチレンコート紙側からシリカ塗布液のみを、湿润膜厚が23.0μmとなるように塗布し、約7°Cに一度冷却した後、20~65°Cの温風を吹き付けて乾燥し、シリカ単独のインク受容層を有する比較のインクインクジェット記録媒体-12を作製した。

【0120】(インクジェット記録媒体-13の作製)前記インクジェット記録媒体-1の作製において、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-1のシリカと熱可塑性樹脂粒子の質量比を1:3に変更した以外は同様にして、比較のインクジェット記録媒体-13を作製した。

【0121】(インクジェット記録媒体-14の作製)前記インクジェット記録媒体-6の作製において、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-1に代えて、熱可塑性樹脂粒子単独塗布液を用いた以外は同様にして、比較のインクジェット記録媒体-14を作製した。

【0122】(インクジェット記録媒体-15の作製)前記インクジェット記録媒体-6の作製において、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-1のシリカと熱可塑性樹脂粒子の質量比を1:3に変更した以外は同様にして、比較のインクジェット記録媒体-15を作製した。

【0123】(インクジェット記録媒体-16の作製)前記インクジェット記録媒体-6の作製において、シリカと熱可塑性樹脂粒子の混合塗布液-1のシリカと熱可塑性樹脂粒子の質量比を10:1に変更した以外は同様

にして、比較のインクジェット記録媒体-16を作製した。

【0124】《インクジェット記録媒体への画像記録および加熱処理》上記作製したインクジェット記録媒体-1~16について、インクジェットプリンタとして、MC 2000C(エプソン社製)を用いて、標準装備の顔料インクにより、黒色の5cm×5cmペタ印字で、マクベス光学濃度計(マクベス社製)による濃度が2.0となるように印字した。

【0125】その後、印字済みの各インクジェット記録媒体に対し、下記の加熱処理を行った。

【0126】直径30mmの円柱状の鉄シリンダ(上ローラ)と、直径30mmのシリコンゴムローラ(下ローラ)が共に、テトラフロオロエチレン-パフルオロアルキルエーテル共重合体により被覆され、鉄シリンダ内にヒータを内蔵している定着装置を用いて、上ローラが画像表面に接するように、ニップ幅4.3mm、線圧は 1.6×10^5 Paの条件で加熱処理を施した。この時の搬送速度は10mm/sで行った。また、上ローラの表面温度は、110°Cなるように調整した。この上ローラの表面粗さをWYCO社製RSTPLUS非接触三次元微小表面形態測定システムを用いて $6.40\mu\text{m} \times 4.30\mu\text{m}$ 平均面粗さを測定したところ、 5.3nm であった。

【0127】《印字済みインクジェット記録媒体の評価》以上のようにして作製した各印字済みインクジェット記録媒体について、以下の評価を行った。

【0128】(シリカ粒子と熱可塑性樹脂の分布状態の評価)各インクジェット記録媒体のシリカと熱可塑性樹脂粒子を含有したインク受容層の断面を、加熱前後について走査型電子顕微鏡(SEM)により観察を行い、下記に示す評価基準に則り、シリカと熱可塑性樹脂粒子の分布状態の評価を行った。なお、全ての試料で、加熱前におけるシリカと熱可塑性樹脂粒子分布状態は、均一であった。

【0129】○: 加熱後、シリカと熱可塑性樹脂粒子の分布状態が変化し、シリカがより支持体側のインク受容層部に多く存在、あるいは熱可塑性樹脂粒子が最表層により多く存在している

△: 加熱後、シリカと熱可塑性樹脂粒子の分布状態が変化し、シリカが最表層により多く存在している

×: 加熱後も、シリカと熱可塑性樹脂粒子の分布状態に変化が認められない

(インク吸収性的評価)インクジェット画像記録した後の各試料のペタ印字部を目視で観察し、下記の基準に則り評価した。

【0130】

○: インク溢れ、ムラ共に全く発生が無く問題なし

△: インク溢れないが、一部で印字ムラが認められる

×: インク溢れが起こり、印字品質が劣る

(光沢性の評価) 各試料のベタ印字部を、写像性測定器 ICM-1DP (スガ試験機械社製) で、反射60度、光学くし2mmでの写像性 (C値%) を測定した。評価は、以下の示す基準に則り行った。

【0131】

- : C値%が、5.0以上で光沢性に優れている
- △: C値%が、4.9~4.0でやや光沢性が良い
- ×: C値%が、4.0未満で光沢性が劣っている

(耐擦過性の評価) 各試料のベタ印字部表面を、実験室用ティッシュペーパーであるJKワイパーで10回擦った後の印刷部の汚れの発生の有無を下記に示す基準に則り評価した。

【0132】

- : 印字部の汚れが観察されない
- △: 印字部の汚れが若干観察される
- ×: 印字部の汚れが明確に観察される

(耐水性の評価) 各印字済試料を23°Cの水に浸漬して1時間放置した後、各試料を水から引き出して、目視で印字部の滲みや乱れを下記に示す基準に則り、評価した。

【0133】

- : 印字部の滲みや乱れが観察されない
- △: 印字部の滲みや乱れが若干観察される
- ×: 印字部の滲みや乱れ明確に観察される

上記のシリカ粒子と熱可塑性樹脂の分布状態の評価を除く各評価結果において、○及び△であれば、実用上許容できる範囲であると判断した。

【0134】以上により得られた各評価結果を表1に示す。

【0135】

【表1】

記録媒体 番号	インク受容層 層数	シリカ: 热可塑性 樹脂の質量比	シリカと热可塑性 樹脂の分布状態	インク吸収性 ランク	光沢性 ランク	耐擦過性 ランク	耐水性 ランク	備考
1	並層	1:2	○	△	△	○	○	本発明
2	並層	1:1	○	△	○	○	○	本発明
3	並層	2:1	○	○	○	○	○	本発明
4	並層	3:1	○	○	○	○	○	本発明
5	並層	2:1	○	○	○	○	○	本発明
6	2層	1:2	○	△	△	○	○	本発明
7	2層	1:1	○	○	○	○	○	本発明
8	2層	2:1	○	○	○	○	○	本発明
9	2層	3:1	○	○	○	○	○	本発明
10	2層	2:1	○	○	○	○	○	本発明
11	2層	2:1	○	○	△	○	○	本発明
12	単層	シリカ単独	—	○	×	×	×	比較例
13	単層	1:3	×	×	△	○	○	比較例
14	2層	熱可塑性樹脂単独	—	×	△	○	○	比較例
15	2層	1:3	×	×	△	○	○	比較例
16	2層	10:1	×	○	×	×	×	比較例

【0136】表1より明らかのように、本発明で規定した無機微粒子と熱可塑性樹脂粒子の質量比が1:2~5:1の範囲にあるインク受容層を有する本発明試料は、比較試料に対し、インク吸収性、光沢性、耐擦過性及び吸水性の全ての性能を満足していることが判る。

【0137】

【発明の効果】本発明により、インクジェット記録を行った場合の光沢性とインク吸収性的向上と両立を可能にし、かつ耐水性、耐擦過性に優れたインクジェット記録媒体を提供することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 朝武 敦
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72)発明者 本田 修二
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

F ターム(参考) 2056 EA13 FC06

2H086 BA05 BA15 BA16 BA33 BA34
BA41 BA45 BA55